

W 1885 - 01

POLYSTYRENE-BASED RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDING

Patent number: JP8319385
Publication date: 1996-12-03
Inventor: MASUYAMA AKITOSHI; FUKUI HIROKI; OKADA AKIHIKO
Applicant: IDEMITSU PETROCHEMICAL CO
Classification:
- international: C08K5/00; C08L25/06; C08L77/00; C08L53/02;
C08L71/12; C08K5/00; C08L25/00; C08L77/00;
C08L53/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L25/04;
C08K3/16; C08L77/00; C08L101/00
- european: C08K5/00P6; C08L25/06; C08L77/00
Application number: JP19950127724 19950526
Priority number(s): JP19950127724 19950526

Also published as:

- EP0775728 (A1)
- WO9637552 (A1)
- US6013709 (A1)
- EP0775728 (A4)
- EP0775728 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP8319385**

PURPOSE: To obtain a polystyrene-based resin composition, containing a copper compound and an iodine compound in a specific styrene-based polymer composition, excellent in thermal aging, heat and water resistances, toughness and rigidity and useful for electrical and electronic materials, etc.

CONSTITUTION: The polystyrene-based resin composition contains (B) a copper compound and an iodine compound in (A) a composition comprising (A1) 1-99wt.% polystyrene-based resin having the syndiotactic structure, (A2) 1-99wt.% polyamide resin, 0.1-10wt.% compatibilizing agent having the compatibility with the component (A1) and groups reactive with the component (A2) and 0-50wt.% rubber-like elastomer (modified material) and, as necessary, further contains (C) a compound of the formula (R is methyl or t-butyl; n is 1-4; X is a residue after removing n OH groups of an alcohol having 1-4 OH groups) in an amount of 0.005-5.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (A). The composition has 1-3000ppm copper content, 1-50 molar ratio of the copper to the iodine and 5-50000ppm content of the component (B).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-319385

(43)公開日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/04	LEE		C 08 L 25/04	LEE
C 08 K 3/16	KFW		C 08 K 3/16	KFW
C 08 L 77/00	LQS		C 08 L 77/00	LQS
101/00	LSY		101/00	LSY

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平7-127724

(22)出願日 平成7年(1995)5月26日

(71)出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 増山 明年
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 福井 宏樹
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 岡田 明彦
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】ポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品

(57)【要約】

【目的】高温下に長時間晒されても、物性、色調変化等が少なく耐熱老化性に優れ、さらに韌性、剛性、耐熱性及び耐水性等にも優れ、各種産業用資材等の素材として好適に用いられるポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。

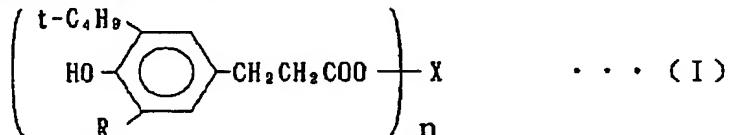
【構成】(A) (a) 高度のシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂1~99重量%、(b) ポリアミド樹脂1~99重量%、(c) (a) 成分との相溶性を有し、かつ(b) 成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤0.1~10重量%、(d) ゴム状弾性体及び/又はその変性体0~50重量%からなるスチレン系重合体組成物であって、(B) 銅化合物とヨウ素化合物とを特定量含有し、さらに必要に応じて、(C) フェノール系化合物、(D) N, N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド、(E) チオジプロピオン酸エステル系化合物、

(F) 銅害防止剤又は(G) 無機フィラーを特定量含有するポリスチレン系樹脂組成物、並びに該ポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂1~99重量%、(b) ポリアミド樹脂1~99重量%、(c) (a) 成分との相溶性を有し、かつ(b) 成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤0.1~10重量%、(d) ゴム状弾性体及び/又はその変性体0~50重量%、からなるスチレン系重合体組成物であって、

(B) 銅化合物として含有される銅成分の量が1 ppm*



〔式中、Rはメチル基又はt-ブチル基を示し、Xは1~4個の水酸基を有するアルコールのn個の水酸基を除いた残基を示し、nは1~4の整数を示す。〕で表されるフェノール系化合物が0.005~5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記(A)成分100重量部に対して、(D)N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)が0.005~5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記(A)成分100重量部に対して、(E)チオジプロピオン酸エステル系化合物が0.005~5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記(A)成分100重量部に対して、(F)銅害防止剤が0.005~5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂組成物100成分重量部に対して、(G)無機フィラーが1~350重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6記載のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品に関し、さらに詳しくは、電気・電子材料、産業構造材、自動車部品、家電品、各種機械部品などの産業用資材の素材として好適に用いられる、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、成形性に優れるとともに、特に耐熱老化性にすぐれたポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品に関するものである。

*~3000 ppmであり、且つ、銅化合物として含有される銅成分の量とヨウ素化合物として含有されるヨウ素成分の量とのモル比が1~50の範囲であり、銅化合物及びヨウ素化合物の合計量が5~50000 ppmであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記(A)成分100重量部に対して、

(C) 下記一般式(I)

【化1】

... (I)

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(以下、SPSと略す場合がある。)、ポリアミド樹脂及びSPSとポリアミド樹脂の相溶化剤を主成分としたものを溶融ブレンドして、強度、韌性、耐熱性、耐薬品性、成形加工性等のバランスに優れた組成物を得ることは、既に、特開昭62-25795号公報、特開平1-279944号公報、特開平2-209938号公報、特開平2-219843号公報、特開平3-126744号公報、特願平4-269893号公報等に提示されている。そして、このような優れた性質を利用して、電気・電子部品、自動車部品、機械部品及び工業部品等のように強度や耐熱性が要求される用途で実用化が検討されている。ところで、このような多くの特徴を有する樹脂組成物であっても、長時間の熱酸化劣化に対する抵抗性、即ち、耐熱老化性が未だ不充分という問題があり、これらの部品の信頼性向上のために、樹脂成形品の長期耐熱性を改良することが強く望まれている。このような問題を解決する手段として、フェノール系酸化防止剤の添加

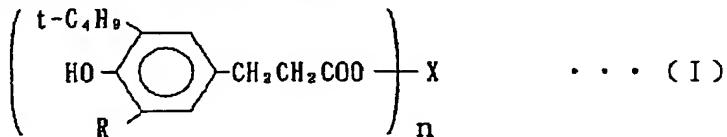
(特開平5-289290号)やフェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤の併用(特開平6-384号)が提示されているが、これらの技術では十分な耐熱老化性の向上は得られていない。また、ポリアミドの耐熱老化性向上のために、銅系化合物とヨウ素系化合物の併用及びアミン系酸化防止剤の添加も提案されているが、これらの添加物を添加することにより、耐熱老化性は幾分向上するものの満足できる性能ではなく、且つ経時に成形体が黄色または褐色に変色したり、銅化合物により金属害が発生し、押出機や成形機等の腐食を引き起こすという問題がある。一方、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤を配合したポリアミド樹脂組成物も提案されているが、十分に満足のいく結果は得られていない。

【0003】 本発明は、このような事情のもとで、高温下に長時間晒されても、物性低下、色調変化等が少なく

耐熱老化性に優れ、さらに韌性、剛性、耐熱性及び耐薬品性等にも優れ、各種産業用資材等の素材として好適に用いられるポリスチレン系樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱老化性に優れ、さらに韌性、剛性、耐熱性及び耐薬品性等にも優れたポリスチレン系樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造をもつ銅化合物及びヨウ素化合物を特定の量及び割合で配合することにより、経時的な成形体の黄色及び金属害がなく、かつ耐熱老化性などに優れたS P S / ポリアミド (PA) アロイ系樹脂組成物を見出した。また、本発明者らは、上記S P S / PAアロイ系樹脂組成物に更に、特定の構造を有するフェノール系化合物、及び/又はチオジプロピオン酸エステル系化合物を含有することにより、一層耐熱老化性に優れた該樹脂組成物を見出し、さらに銅害防止剤を添加することにより、吸水時及び高温下に長時間晒されても変色が少ない該樹脂組成物を見出した。本発明は、このよ*



〔式中、Rはメチル基又はt-ブチル基を示し、Xは1～4個の水酸基を有するアルコールのn個の水酸基を除いた残基を示し、nは1～4の整数を示す。〕で表されるフェノール系化合物が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。本発明の第3の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して、(D)N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。本発明の第4の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して、(E)チオジプロピオン酸エステル系化合物が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。本発明の第5の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して、(F)銅害防止剤が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。本発明の第6の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物100重量部に対して、(G)無機フィラーが1～350重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。また、本発明の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品をも提供するものである。

【0005】本発明の樹脂組成物においては、(A)の

*うな知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の第1の目的は、(A) (a) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂1～99重量%、(b) ポリアミド樹脂1～99重量%、(c) (a) 成分との相溶性を有し、かつ(b) 成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤0.1～10重量%、(d) ゴム状弾性体及び/又はその変性体0～50重量%からなるスチレン系重合体組成物であって、(B) 銅化合物として含有される銅成分の量が1 ppm～3000 ppmであり、且つ、銅化合物として含有される銅成分の量とヨウ素化合物として含有されるヨウ素成分の量とのモル比が1～50の範囲であり、銅化合物及びヨウ素化合物の合計量が5～50000 ppmであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供するものである。本発明の第2の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して、(C)下記一般式(I)

【化2】

(a) 成分としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体が用いられる。ここでシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体構造がシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(¹³C-NMR法)により定量される。¹³C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペントッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニル

スチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(プロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。これらのうち特に好みしいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。なお、上記スチレン系重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。このスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が好ましくは10000以上、より好ましくは50000以上である。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。ここで、重量平均分子量が10000未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質、力学的物性が低下する場合があり好ましくない。このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、上記水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0006】上記(a)成分の配合量は、樹脂成分の合計重量に基づき、1~99重量%、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは20~80重量%の範囲で選ばれる。この配合量が1重量%未満では、(b)成分のポリアミド樹脂の耐水性、酸・アルカリに対する安定性の効果がなく、99重量%を超えると(a)成分単独の場合と差はなくなってしまう。

【0007】本発明の樹脂組成物においては、(A)の(b)成分であるポリアミド樹脂として公知のポリアミドのすべてが使用可能である。適切なポリアミドとしては、例えばポリアミド-4、ポリアミド-6、ポリアミド-6、6、ポリアミド-3、4、ポリアミド-12、ポリアミド-11、ポリアミド-6、10、テレフタル酸及び4、4'-ジアミノヘキシルメタンから得られるポリアミド、アゼライン酸、アジピン酸及び2、2-ビス(p-シクロヘキシル)プロパンから得られるポリアミド、アジピン酸及びm-キシリレンジアミンから得られるポリアミドなどが挙げられる。また、芳香族ポリア

ミド樹脂は、芳香環を主鎖中にもつアミド結合を繰り返し構造単位として含有するポリアミド重合体であり、芳香族ジアミン成分とジカルボン酸成分とを常法によって反応させて得られる重合体、及びジアミン成分と芳香環を有するジカルボン酸成分とを常法によって反応させて得られる重合体の中から適宜選択して用いられる。

【0008】ここで、芳香族ジアミン成分としては、例えば1,4-ジアミノベンゼン；1,3-ジアミノベンゼン；1,2-ジアミノベンゼン；2,4-ジアミノトルエン；2,3-ジアミノトルエン；2,5-ジアミノトルエン；2,6-ジアミノトルエン；オルト、メタ、パラの各キシリレンジアミン；オルト、メタ、パラの各2,2'-ジアミノジエチルベンゼン；4,4'-ジアミノビフェニル；4,4'-ジアミノジフェニルメタン；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル；4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル；4,4'-ジアミノジフェニルケトン；4,4'-ジアミノジフェニルスルホンなどのベンゼン環を有するジアミン類が用いられ、該芳香族ジアミン成分は、上記ベンゼン環を有するジアミン類単独であってもよいし、それを含有する限りにおいて、他のジアミン類、例えば脂肪族ジアミン類との混合物であってもよい。もちろん、芳香環を有するジアミン類が2種類以上混合して用いられてもよい。

【0009】また、ジカルボン酸成分としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類、さらにはこれらのジカルボン酸類のエステルや酸塩化物などを挙げることができ、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、芳香環を有するω-アミノ-ω'カルボキシル化合物を重合させることによっても芳香族ポリアミド樹脂が得られ、このような芳香環を有するω-アミノ-ω'カルボキシル化合物としては、例えば4-アミノフェニルカルボキシルメタン、1-(4-アミノフェニル)-2-カルボキシルエタン、3-(4-アミノフェニル)-1-カルボキシルプロパン、p-(3-アミノ-3'-カルボキシ)ジプロピルベンゼンなどを挙げることができる。好みしい芳香族ポリアミド樹脂は、ベンゼン環を有するジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とから誘導されるポリアミドであり、さらに好みしいものとして、キシリレンジアミンとアジピン酸とから誘導されるポリアミドを挙げることができる。

【0010】該(b)成分のポリアミドは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、樹脂成分の全重量に基づき1~99重量%、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは20~80重量%の範囲で選ばれる。この(b)成分の配合量が1重量%未満では、SPS構造を有するスチレン系

重合体が単独である場合と特性の優位差がなく、99重量%を超えると、S P S構造を有するスチレン系重合体の力学的・熱的性質の改良が期待できない。

【0011】本発明の樹脂組成物においては、(A)の(c)成分として、(a)成分との相溶性を有し、かつ(b)成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤が用いられる。この相溶化剤は(a)成分と(b)成分との相溶性を向上させドメインを微分散化し、界面強度を向上させることを目的として配合される。(b)成分と反応可能な極性基とは、(b)成分が有する極性基と反応しうる官能基を指し、具体的には、例えば酸無水物基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸アミド、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、エポキシ基、アミノ基、イミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。また、(a)成分との相溶性を有するものとは、(a)成分との相溶性を示す連鎖をポリマー鎖中に含有するものであり、例えば、シンジオタクチックポリスチレン、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、スチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルメチルエーテル等を主鎖、ブロック鎖又はグラフト鎖として有する重合体が挙げられる。

【0012】(c)成分の具体例としては、例えば、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA)、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、末端カルボン酸変性ポリスチレン、末端エポキシ変性ポリスチレン、末端オキサゾリン変性ポリスチレン、末端アミン変性ポリスチレン、スルホン化ポリスチレン、スチレン系アイオノマー、スチレン-メチルメタクリレート-グラフトポリマー、(スチレン-グリシジルメタクリレート)-メチルメタクリレート-グラフト共重合体、酸変性アクリルースチレン-グラフトポリマー、(スチレン-グリシジルメタクリレート)-スチレン-グラフトポリマー、ポリブチレンテレフタレート-ポリスチレン-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性S P S、フマル酸変性S P S、グリシジルメタクリレート変性S P S、アミン変性S P S等の変性スチレン系ポリマー、(スチレン-無水マレイン酸)-ポリフェニレンエーテル-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル、フマル酸変性ポリフェニレンエーテル、グリシジルメタクリレート変性ポリフェニレンエーテル、アミン変性ポリフェニレンエーテル等の変性ポリフェニレンエーテル系ポリマーなどが挙げられる。これらのうち特に、変性ポリフェニレンエーテル、変性S P Sなどが好適である。

【0013】上記変性ポリフェニレンエーテルは、公知のポリフェニレンエーテルを変性剤を用いて変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、この方法に限定されるものではない。該ポリ

フェニレンエーテルは、公知の化合物であり、この目的のため、米国特許第3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,357号及び同3,257,358号の各明細書を参照することができる。ポリフェニレンエーテルは、通常、銅アミン錯体、一種又はそれ以上の二箇所もしくは三箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって調製される。ここで、銅アミン錯体は、第一、第二及び第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。適切なポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-n-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ[2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル]、ポリ(2-プロモ-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-ブロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジブロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)及びポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などが挙げられる。

【0014】また、例えば前記ホモポリマーの調製に使用されるようなフェノール化合物の二種又はそれ以上から誘導される共重合体などの共重合体も適切である。さらに例えばポリスチレンなどのビニル芳香族化合物と前述のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体が挙げられる。これらのうち特に好ましくはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が用いられる。

【0015】これらのポリフェニレンエーテルの変性に用いられる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物が挙げられ、具体的に

は例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩、フマル酸塩、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらのうち特に無水マレイン酸、フマル酸及びグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。上記各種の変性剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0016】上記変性ポリフェニレンエーテルは、例えば溶媒や他樹脂の存在下、上記ポリフェニレンエーテルと変性剤とを反応させることにより得られる。変性の方法については特に制限はなく、公知の方法、例えばロールミル、パンパリミキサー、押出機などを用いて150～350℃の範囲の温度において溶融混練し、反応させる方法、あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを用いることができる。さらに、これらの反応を容易にするために、反応系にベンゾイルバーオキサイド；ジ-*t*-ブチルバーオキサイド；ジクミルバーオキサイド；*t*-ブチルバーオキシベンゾエート；アソビスイソブチロニトリル；アソビスイソバレロニトリル；2, 3-ジフェニル-2, 3-ジメチルブタンなどのラジカル発生剤を存在させることは有効である。好ましい方法としては、ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法である。

【0017】また、(c)成分として極性基を有する変性SPSを用いることもできる。この変性SPSは、例えば前記(a)成分に示すSPSを変性剤を用いて変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、この方法に限定されるものではない。変性に用いるSPSについては特に制限はなく、前記(a)成分に示す重合体を用いることが可能であるが、特にスチレンと置換スチレンとの共重合体が他の成分との相溶性の点で好ましく用いられる。該共重合体の組成比については特に制限はないが、置換スチレン単位の含有量が3～50モル%の範囲にあるのが好ましい。この含有量が3モル%未満では変性が困難であるし、50モル%を超えると他の成分との相溶性が低下するため好ましくない。特に好ましい置換スチレンとしては、例えばメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、ビニルスチレンなどのアルキルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、クロロメチルスチレンなどのハロゲン化アルキルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレンなどのアルコキシスチレンなどが挙げられる。これらの置換スチレンは一種用いてもよいし、二種以上を組合せて用いてもよい。また、SPSに対し、5重量%以下の使用量であれば、アタクチック構造をもつ上記重合体も使用可能である。

5重量%より多く使用すると組成物の耐熱性を低下させるため、好ましくない。

【0018】上記SPSの変性に用いる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物が使用できる。このような変性剤としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩、フマル酸塩、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらの中で特に無水マレイン酸、フマル酸及びグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。これらの変性剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】変性SPSは、例えば溶媒や他樹脂の存在下、上記SPSと変性剤とを反応させることにより得られる。変性の方法については特に制限はなく、公知の方法、例えばロールミル、パンパリミキサー、押出機などを用いて150～350℃の範囲の温度において溶融混練し、反応させる方法、あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを用いることができる。さらに、これらの反応を容易にするために、反応系にベンゾイルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、*t*-ブチルバーオキシベンゾエート、アソビスイソブチロニトリル、アソビスイソバレロニトリル、2, 3-ジフェニル-2, 3-ジメチルブタンなどのラジカル発生剤を存在させることは有効である。好ましい方法としては、ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法である。これらの変性SPSの中で、特に無水マレイン酸変性SPS、フマル酸変性SPS、及びグリシジルメタクリレート変性SPSが好ましく用いられる。

【0020】また、(c)成分中の極性基含有量は0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%の範囲にあるのが望ましい。この含有量が0.01重量%未満では相溶化剤としての効果を発揮させるために、(c)成分を多量に配合する必要があり、その結果組成物の力学物性や耐熱性が低下し、好ましくない。また、20重量%を超えると、(a)成分との相溶性が低下するため好ましくない。

【0021】該(c)成分は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、(c)成分中の極性基含有量は0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%の範囲にあるのが望ましい。この含有量が0.01重量%未満では相溶化剤としての効果を発揮させるために、(c)成分を多量に配合する必要があり、その結果組成物の力学物性や耐熱性が低下し、好ましくない。また、20重量%を超えると、(a)成分との相溶性が低下するため好ましくない。該(c)成分の配合

11

量は、樹脂成分の全重量に基づき0.1～10重量%、好みしくは0.5～8重量%の範囲で選ばれる。この配合量が0.1重量%未満では韌性改良効果が充分でなく、10重量%を超えると(a)成分の結晶性を低下させ、組成物の耐熱性及び成形性が低下して好ましくない。

【0022】本発明の樹脂組成物においては、(A)の(d)成分としてゴム弾性体及び/又はその変性体が用いられる。このゴム弾性体は耐衝撃性や、伸びなどの韌性を向上させるために配合される。該(d)成分として用いられるゴム弾性体としては、例えば天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオブレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エビクロロヒドリンゴム、スチレンーブタジエンプロック共重合体(SBR)、水素添加スチレンーブタジエンプロック共重合体(SEB)、スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体(SBS)、水素添加スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体(SEBS)、スチレンーイソブレンプロック共重合体(SIR)、水素添加スチレンーイソブレンプロック共重合体(SEP)、スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体(SIS)、水素添加スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体(SEPS)、スチレンーブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブロピレンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などを、極性基を有する変性剤によって変性を行ったゴム等が挙げられる。これらの中で、特にSEB、SEBS、SEP、SEPS、EPR、EPDMを変性したゴムが好みしく用いられる。具体的には、無水マレイン酸変性SEBS、無水マレイン酸変性SEPS、無水マレイン酸変性EPR、無水マレイン酸変性EPDM、エポキシ変性SEBS、エポキシ変性SEPSなどが挙げられる。該(d)成分のゴム弾性体は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、またその配合量は、樹脂成分の全重量に基づき0～50重量%で選ばれる。この配合量が50重量%を超えると組成物の弾性率及び耐熱性が著しく低下するので好ましくない。

10

20

30

40

12

S)、スチレンーイソブレンプロック共重合体(SIR)、水素添加スチレンーイソブレンプロック共重合体(SEP)、スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体(SIS)、水素添加スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体(SEPS)、スチレンーブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブロピレンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などを、極性基を有する変性剤によって変性を行ったゴム等が挙げられる。これらの中で、特にSEB、SEBS、SEP、SEPS、EPR、EPDMを変性したゴムが好みしく用いられる。具体的には、無水マレイン酸変性SEBS、無水マレイン酸変性SEPS、無水マレイン酸変性EPR、無水マレイン酸変性EPDM、エポキシ変性SEBS、エポキシ変性SEPSなどが挙げられる。該(d)成分のゴム弾性体は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、またその配合量は、樹脂成分の全重量に基づき0～50重量%で選ばれる。この配合量が50重量%を超えると組成物の弾性率及び耐熱性が著しく低下するので好ましくない。

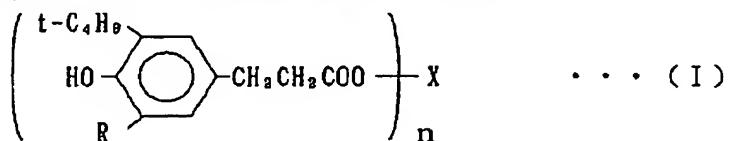
【0024】次に、本発明の第1の目的の樹脂組成物においては、(B)成分として銅化合物及びヨウ素化合物が用いられる。この銅化合物としては、例えば塩化銅、臭化銅及びヨウ化銅等の無機ハロゲン銅、硫酸銅、硝酸銅及びリン酸銅等の無機酸の銅塩、酢酸、サリチル酸銅、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、安息香酸銅、ギ酸銅、プロピオン酸銅、シュウ酸銅、セバシン酸銅、乳酸銅、モンタン酸銅、アジピン酸銅、イソフタル酸銅、ピロリン酸銅及びアンモニア銅等の有機酸の銅塩、あるいは無機ハロゲン化銅とキシレンジアミン、ベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールなどの錯体化合物などが挙げられる。これらの中で、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅及び硝酸銅が特に好みしく用いられる。上記銅化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合量は、前記樹脂組成物における銅化合物中の銅成分の量として1～3000ppm、好みしくは5～2000ppmの範囲である。1ppm未満では充分な耐熱エージング性能が得られず、3000ppm以上含有しても耐熱エージング性能は飽和に達し、また最終製品の外観が悪化したり、吸水による後変色が顕著となり好みしくない。また、ヨウ素化合物としては、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム及びヨウ化アンモニウムなどがあり、ヨウ素単体であってもよい。上記ヨウ素化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合量は、ヨウ素化合物中のヨウ素成分と銅化合物中の銅成分とのモル比が1～50、好みしくは1～30の範囲である。このモル比が1未満では、充分な耐熱エージング性能が得られ

50

【0023】また、該(d)成分として用いられる変性されたゴム弾性体としては、例えばスチレンーブチルアクリレート共重合体ゴム、スチレンーブタジエンプロック共重合体(SBR)、水素添加スチレンーブタジエンプロック共重合体(SEB)、スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体(SBS)、水素添加スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体(SEB)

50

ず、また樹脂の吸水による後変色が顕著となり好ましくない。このモル比が50を越えると、押出機、成形機等の金属腐食及び成形品内にインサートされた金属の腐食が起りやすくなり好ましくない。さらに、上記銅化合物及びヨウ素化合物の前記樹脂組成物における合計量は5~50000ppm、好ましくは10~30000ppm*



〔式中、Rはメチル基又はt-ブチル基を示し、Xは1~4個の水酸基を有するアルコールのn個の水酸基を除いた残基を示し、nは1~4の整数を示す。〕で表されるフェノール系化合物が用いられる。このフェノール系化合物の具体例としては、例えばn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(製品名:IRGANOX 1076, ADEKASTAB A0-50又はSUMILIZER BP-76)、トリエチレングリコールービス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](製品名:IRGANOX 245)、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](製品名:IRGANOX 259)、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](製品名:IRGANOX 1035)、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-エチル]-2,4,8,10-テトラキオサスピロ(5,5)ウンデカン(製品名:ADEKASTAB A0-80又はSUMILIZER GA-80)、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](製品名:IRGANOX 1010, ADEKASTAB A0-60又はSUMILIZER BP-101)などが挙げられ、中でも特に3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラキオサスピロ(5,5)ウンデカン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。上記フェノール系化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して0.005~5.0重量部、好ましくは0.01~3.0重量部、より好ましくは0.01~2.0重量部の範囲である。0.005重量部未満では、耐熱老化試験による物性の低下が大きく添加効果が不充分であり、5.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性、耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。

* ppmの範囲である。5ppm未満では充分な耐熱エージング性能が得られず、50000ppmを越えると樹脂の電気特性を低下させるので好ましくない。

【0025】本発明の第2の目的の樹脂組成物においては、(C)成分として下記一般式(I)

【化3】

【0026】本発明の第3の目的の樹脂組成物においては、(D)成分としてN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)が用いられる。この(D)成分の添加量は、前記樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して0.005~5.0重量部、好ましくは0.01~3.0重量部、より好ましくは0.01~2.0重量部の範囲である。0.005重量部未満では、耐熱老化試験による物性の低下が大きく添加効果が不充分であり、5.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性、耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。

【0027】本発明の第4の目的の樹脂組成物においては、(E)成分としてチオジプロピオン酸エステル系化合物が用いられる。このチオジプロピオン酸エステル系化合物の具体例としては、例えばジラウリル3,3'-チオジプロピオネート(製品名:SUMILIZER TPL-R, ヨシトミDLTP)、ジトリデシル3,3'-チオジプロピオネート(製品名:SUMILIZER TL)、ジミリストル-3,3'-チオジプロピオネート(製品名:SUMILIZER TPM)、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート(製品名:SUMILIZER TPS)、ジステアリル-3,3'-メチル-3,3'-チオジプロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(ヘキシルチオ)プロピオネート]メタン、テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン(製品名:SUMILIZER TP-D又はADEKASTAB A0-412S)、テトラキス[メチレン-3-(オクタデシルチオ)プロピオネート]メタンなどが挙げられ、中でも特にテトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタンが好ましい。上記チオジプロピオン酸エステル系化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して0.005~5.0重量部、好ましくは0.01~3.0重量部、より好ましくは0.01~2.0重量部の範囲である。0.005重量部未満では、耐熱老化試験による物性の低下が大きく添加効果が不充分であり、5.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性、耐熱性等の低

下が生じ、添加効果も飽和となり経済的に不利となり好ましくない。

【0028】本発明の第5の目的の樹脂組成物においては、(F)成分として銅害防止剤が用いられる。この銅害防止剤としては、従来周知のものであればいかなる銅害防止剤を用いてもよく、例えばシウ酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドラジン誘導体などが挙げられる。さらに具体的には、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール(製品名:ADEKASTAB CDA-1)、デカメチレンカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド(製品名:ADEKASTAB CDA-6)、N,N-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン(製品名:IRGANOX MD-1024)、イソフタル酸ビス(2-フェノキシプロピオニルヒドラジド)(製品名:CUNOX)、N-ホルミル-N'-サリシロイルヒドラジン、2,2-オキザミドビス-[エチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ハイドロオキシフェニル)プロピオネート](製品名:NAUGAGRDXL-1)、オギザリルーピース-ベンジリデンヒドラジド(製品名:INHIBITOROABH)などが挙げられる。上記銅害防止剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物において、(A)成分100重量部に対して0.005~5.0重量部、好ましくは0.01~3.0重量部、より好ましくは0.01~2.0重量部の範囲である。0.005重量部未満では、吸水時及び耐熱老化試験時の変色が大きく添加効果が不充分であり、5.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性、耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。

【0029】本発明の第6の目的の樹脂組成物においては、(G)成分として無機フィラーが用いられる。この無機フィラーとしては、(A)(a)成分であるスチレン系樹脂との接着性を高めるために、カップリング剤で表面処理を施したものが好ましく用いられる。ここで無機フィラーには、繊維状、粒状、粉状等、様々なものがある。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウィスカ、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。具体的に、ウィスカとしてはホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等、セラミック繊維としてはセッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等、金属繊維としては銅、アルミニウム、鋼等がある。ここで、充填剤の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短纖維、フィラメント状のもの、ウィスカがある。集束切断状の場合、長さが0.05~50mm、纖維径が5~20μmのものが好ましい。また、クロス状、マット状の場合、長さが1mm以上、好ましくは5mm以上が好ましい。

【0030】一方、粒状、粉状充填剤としては、例えばタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、

ム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスピース等が挙げられる。これら充填剤の中では特にガラス充填剤、例えばガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスローリング、ガラスマット、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスピースが好ましい。

【0031】また、表面処理した無機フィラーとしては、通常表面処理に用いられるカップリング剤、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等を用いて上記の如き無機フィラーを表面処理したものである。このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4,5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラゼン、N,O-(ビストリメチルシリル)アミド、N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。これらの中で好ましいのは、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン、エポキシシランである。

【0032】また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(1,1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチ

タネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどがあげられる。これらの中で好ましいのは、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートである。

【0033】このようなカップリング剤を用いて前記充填剤の表面処理を行うには、通常の公知の方法によればよく、特に制限はない。例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤として充填剤に塗布するサイジング処理、あるいはヘンシリミキサー、スーパーミキサー、レーディゲミキサー、V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイジング処理、乾式混合、スプレー法により行うことが望ましい。また、上記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、ポリエーテル系等の重合体が挙げられる。

【0034】さらに、本発明では、上記(G)無機フィラーに加えて有機充填剤も添加することができる。ここで、有機充填剤としては、有機合成繊維、天然植物繊維等が挙げられる。有機合成繊維の具体例としては、全芳香族族ポリアミド繊維、ポリイミド繊維等が挙げられる。上記無機フィラーは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物100重量部に対して1~350重量部、好ましくは5~200重量部の範囲である。1重量部未満では、充填剤として充分な添加効果が得られず、350重量部を越えると分散性が悪く、成形性が悪化して好ましくない。また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加成分、例えば造核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、帶電防止剤、発泡剤、顔料、カーボンブラック、加工助剤、金属石鹼などの添加剤、あるいはその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。

【0035】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。尚、実施例及び比較例における本発明の(B)成分、(C)成分、(E)成分、(F)成分及び(G)成分の各成分量を第1表及び第2表に示す。また、実施例及び比較例における物性評価の条件は以下の

方法に拠った。

(1) 引張強さ・伸び試験はJIS K-7113に準拠して行った。試験片は、厚みとして1mm又は3mmのASTM4号片を用い、1mmの場合は引張速度は50mm/分で、また3mmの場合は引張速度は5mm/分で行った。

(2) 耐熱老化性は、所定の温度の空気オーブン中に1000時間保存した後の引張強さ、伸びを評価した。

【0036】製造例1 (SPSの製造)
10 2リットルの反応容器に、精製スチレン1.0リットル、トリエチアルミニウム1ミリモルを加え、80℃に加熱したのち、予備混合触媒【ペントメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド90マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート90マイクロモル、トルエン29.1ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1.8ミリモル】16.5ミリリットルを添加し、80℃で5時間重合を行った。反応終了後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥して重合体380gを得た。この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、400,000であった。また、重量平均分子量/数平均分子量は2.60であった。さらに、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はSPSであることを確認した。

【0037】製造例2 (変性ポリフェニレンエーテルの製造)
20 ポリフェニレンエーテル(固有粘度0.47デシリットル/g、クロロホルム中、25℃)1kg、無水マレイン酸60g、ラジカル発生剤として2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン(日本油脂(株)製、ノフマーBC、商品名)10gをドライブレンドし、30mm二軸押出機を用いてスクリュー回転数200rpm、設定温度300℃で溶融混練を行った。この際樹脂温度は約330℃であった。ストランドを冷却後ペレット化し、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル1gをエチルベンゼンに溶解後、メタノールに再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後IRスペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めた。この際、変性率は2.0重量%であった。

【0038】実施例1

SPS 33重量%、ポリアミド66【宇部興産(株)製、2015B、商品名】60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS【旭化成(株)製、MX-072、商品名】5重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1000ppmとなるようにヨウ化銅とヨウ化カリウムを添加し、ヘンシリミキサーでドライブレ

19

ンドを行った後、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM-35）にてシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形（東芝機械（株）製IS55FPA）にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ1mmの引張試験片を成形した。それを150℃の空気オーブン中に100時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0039】実施例2

銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例1と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0040】実施例3

銅成分として150ppm、ヨウ素成分として1500ppmになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例1と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0041】実施例4

銅成分として300ppm、ヨウ素成分として1500ppmになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例1と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0042】実施例5

銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムに代えて、酢酸銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例1と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0043】実施例6

銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムに代えて、塩化第一銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例1と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0044】実施例7

銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムに代えて、臭化第一銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例1と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0045】実施例8

SPS33重量%、ポリアミド66〔宇部興産（株）製、2015B、商品名〕60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS〔旭化成（株）製、MX-072、商品名〕5重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを100重量部とし、それにフェノール系化合物としてIRGANOX 1010〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部添加した後、ヘンシリミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM-35）にてシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形（東芝機械（株）製IS55FPA）にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ1mmの引張試験片を成形した。それを150℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

20

度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形（東芝機械（株）製IS55FPA）にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ1mmの引張試験片を成形した。それを150℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0046】実施例9

IRGANOX 1010〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部に代えて、フェノール系化合物としてADEKASTAB AO-80〔旭電化（株）製〕0.3重量部を添加した以外は、実施例8と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0047】実施例10

IRGANOX 1010〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部に代えて、フェノール系化合物としてIRGANOX 1098〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部を添加した以外は、実施例8と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0048】実施例11

SPS33重量%、ポリアミド66〔宇部興産（株）製、2015B、商品名〕60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS〔旭化成（株）製、MX-072、商品名〕5重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを100重量部とし、それにフェノール系化合物としてIRGANOX 1010〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてSUMILIZER TP-D〔住友化学（株）製〕0.3重量部を添加した後、ヘンシリミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM-35）にてシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形（東芝機械（株）製IS55FPA）にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ1mmの引張試験片を成形した。それを150℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0049】実施例12

IRGANOX 1010〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部、SUMILIZER TP-D〔住友化学（株）製〕0.3重量部に代えて、フェノール系化合物としてADEKASTAB AO-80〔旭電化（株）製〕0.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてSUMILIZER TP-D〔住友化学（株）製〕0.3重量部を添加した以外は、実施例11と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0050】実施例13

IRGANOX 1010〔チバガイギー（株）製〕0.3重量部、SUMILIZER TP-D〔住友化学（株）製〕0.3重量部添加した後、ヘンシリミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM-35）にてシリンダー温

50

(株) 製] 0.3重量部に代えて、フェノール系化合物として IRGANOX 1098 [チバガイギー(株) 製] 0.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物として SUMILISER TP-D [住友化学(株) 製] 0.3重量部を添加した以外は、実施例 11 と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0051】実施例 14

SPS33重量%、ポリアミド66 [宇部興産(株) 製, 2015B, 商品名] 60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS [旭化成(株) 製, MX-072, 商品名] 5重量%に対して、銅成分として 50 ppm、ヨウ素成分として 1500 ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを 100重量部とし、それに銅害防止剤として IRGANOX MD-1024 [チバガイギー(株) 製] 0.3重量部を添加した後、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機 [東芝機械(株) 製 TEM-35] にてシリンドー温度を 280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形 [東芝機械(株) 製 I S 5 5 E P N] にて、シリンドー温度を 290℃に設定して、厚さ 1mm の引張試験片を成形した。それを 150℃の空気オーブン中に 1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0052】実施例 15

銅害防止剤として IRGANOX MD 1024 [チバガイギー(株) 製] 0.3重量部に代えて、ADEKA STAB CDA 6 [旭電化(株) 製] 0.3重量部を添加した以外は、実施例 14 と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0053】実施例 16

銅害防止剤として IRGANOX MD-1024 [チバガイギー(株) 製] 0.3重量部に代えて、NAUGARD XL-1 [ユニロイヤルケニカル(株) 製] 0.3重量部を添加した以外は、実施例 14 と同様にして行った。結果を第2表に示す。

【0054】実施例 17

SPS33重量%、ポリアミド66 [宇部興産(株) 製, 2015B, 商品名] 60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS [旭化成(株) 製, MX-072, 商品名] 5重量%に対して、銅成分として 50 ppm、ヨウ素成分として 1500 ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを 100重量部とし、それにフェノール系化合物として IRGANOX 1010 [チバガイギー(株) 製] 0.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物として SUMILISER TP-D [住友化学(株) 製] 0.3重量部、銅害防止剤として IRGANOX MD-1024 [チバガイギー(株) 製] 0.3重量部を添加した後、二軸押出機 [東芝

機械(株) 製 TEM-35] にてシリンドー温度を 280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形 [東芝機械(株) 製 I S 5 5 E P N] にて、シリンドー温度を 290℃に設定して、厚さ 1mm の引張試験片を成形した。それを 150℃の空気オーブン中に 1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0055】比較例 1

SPS33重量%、ポリアミド66 [宇部興産(株) 製, 2015B, 商品名] 60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS [旭化成(株) 製, MX-072, 商品名] 5重量%をヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機 [東芝機械(株) 製 TEM-35] にてシリンドー温度を 280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形 [東芝機械(株) 製 I S 5 5 F P A] にて、シリンドー温度を 290℃に設定して、厚さ 1mm の引張試験片を成形した。それを 150℃の空気オーブン中に 1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0056】比較例 2

SPS33重量%、ポリアミド66 [宇部興産(株) 製, 2015B, 商品名] 60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS [旭化成(株) 製, MX-072, 商品名] 5重量%に対して、銅成分として 50 ppmとなるようにヨウ化銅を添加し、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機 [東芝機械(株) 製 TEM-35] にてシリンドー温度を 280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形 [東芝機械(株) 製 I S 5 5 E P N] にて、シリンドー温度を 290℃に設定して、引張試験片を成形した。それを 150℃の空気オーブン中に 1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0057】比較例 3

SPS33重量%、ポリアミド66 [宇部興産(株) 製, 2015B, 商品名] 60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS [旭化成(株) 製, MX-072, 商品名] 5重量%に対して、銅成分として 300 ppm、ヨウ素成分として 1500 ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加し、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機 [東芝機械(株) 製 TEM-35] にてシリンドー温度を 280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形 [東芝機械(株) 製 I S 5 5 F P A] にて、シリンドー温度を 290℃に設定して、厚さ 1mm の引張試験片を成形した。それを 150℃の空気オーブン中に 1

000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0058】実施例18

S P S 4 4 重量%、ポリアミド66〔宇部興産(株)製、2015B、商品名〕50重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル6重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加し、ヘンシリルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械(株)製TEM-35〕にて、ガラスファイバー〔旭ファイバー(株)製、03JAFT2A〕をサイドフィードしながら、シリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械(株)製IS55FPA〕にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ3mmの引張試験片を成形した。それを160℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0059】実施例19

S P S 4 4 重量%、ポリアミド66〔宇部興産(株)製、2015B、商品名〕50重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル6重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを100重量部とし、それにフェノール系化合物としてIRGANOX 1098〔チバガイギー(株)製〕0.3重量部を添加した後、ヘンシリルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械(株)製TEM-35〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー(株)製、03JAFT2A〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械(株)製IS55FPA〕にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ3mmの引張試験片を成形した。それを160℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0060】実施例20

S P S 4 4 重量%、ポリアミド66〔宇部興産(株)製、2015B、商品名〕50重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル6重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1500ppmとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを100重量部とし、それにフェノール系化合物としてIRGANOX 1010〔チバガイギー(株)製〕

0.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてSUMILISER TP-D〔住友化学(株)製〕0.3重量部を添加した後、ヘンシリルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械(株)製TEM-35〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー(株)製、03JAFT2A〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械(株)製IS55FPA〕にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ3mmの引張試験片を成形した。それを160℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0061】比較例4

S P S 4 4 重量%、ポリアミド66〔宇部興産(株)製、2015B、商品名〕50重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル6重量%を添加したものへンシリルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械(株)製TEM-35〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー(株)製、03JAFT2A〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械(株)製IS55FPA〕にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ3mmの引張試験片を成形した。それを160℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0062】比較例5

S P S 4 4 重量%、ポリアミド66〔宇部興産(株)製、2015B、商品名〕50重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル6重量%に対して、銅成分として50ppmとなるように塩化第一銅を添加したものをヘンシリルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械(株)製TEM-35〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー(株)製、03JAFT2A〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械(株)製IS55FPA〕にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ3mmの引張試験片を成形した。それを160℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。結果を第2表に示す。

【0063】

【表1】

第1表

	(B) 銅成分		(B) ヨウ素 成分 ppm	銅成分 /ヨウ 素成分 モル比	(C) フェノール系 化合物		(E) チオジ プロピオン酸 エステル系化 合物 (Sumili zer TP-D) 量 重量部
	種類	量 ppm			種類	量 重量部	
実施例1	ヨウ化銅	50	1000	20	--	-	--
実施例2	ヨウ化銅	50	1500	30	--	-	--
実施例3	ヨウ化銅	150	1500	10	--	-	--
実施例4	ヨウ化銅	300	1500	5	--	-	--
実施例5	酢酸銅	50	1500	30	--	-	--
実施例6	塩化第一銅	50	1500	30	--	-	--
実施例7	臭化第一銅	50	1500	30	--	-	--
実施例8	ヨウ化銅	50	1500	30	1)	0.3	--
実施例9	ヨウ化銅	50	1500	30	2)	0.3	--
実施例10	ヨウ化銅	50	1500	30	3)	0.3	--
実施例11	ヨウ化銅	50	1500	30	1)	0.3	0.3
実施例12	ヨウ化銅	50	1500	30	2)	0.3	0.3
実施例13	ヨウ化銅	50	1500	30	3)	0.3	0.3

注) 1) IRGANOX 1010
 2) ADEKASTAB AO-80
 3) IRGANOX 1098

【0064】

* * 【表2】

第1表(続き)

	(B) 銅成分		(B) ヨウ素 成分 ppm	銅成分 /ヨウ 素成分 モル比	(C) フェノール系 化合物		(E) チオジ プロピオン酸 エステル系化 合物 (Sumili zer TP-D) 量 重量部
	種類	量 ppm			種類	量 重量部	
実施例14	ヨウ化銅	50	1500	30	--	-	--
実施例15	ヨウ化銅	50	1500	30	--	-	--
実施例16	ヨウ化銅	50	1500	30	--	-	--
実施例17	ヨウ化銅	50	1500	30	1)	0.3	0.3
比較例1	--	--	-	-	--	-	--
比較例2	塩化第一銅	50	-	-	--	-	--
比較例3	ヨウ化銅	300	150	0.5	--	-	--
実施例18	ヨウ化銅	50	1500	30	--	-	--
実施例19	ヨウ化銅	50	1500	30	3)	0.3	--
実施例20	ヨウ化銅	50	1500	30	1)	0.3	0.3
比較例4	--	--	-	-	--	-	--
比較例5	塩化第一銅	50	-	-	--	-	--

注) 1) IRGANOX 1010
 3) IRGANOX 1098

【0065】

【表3】

第2表

	(F) 銅害防止剤		(G) GF 充填量 重量部 重量%	成形後		吸水 ^{a)} 後の 変色 ^{b)}	耐熱老化性				
	種類	量		引張 強さ MPa	引張 伸び mm		引張 強さ MPa	引張 伸び mm	変色 ^{b)}		
実施例1	--	-	-	59	27	○	57	10	△		
実施例2	--	-	-	61	25	○	60	11	△		
実施例3	--	-	-	58	26	○	59	14	△		
実施例4	--	-	-	59	27	○	57	15	△		
実施例5	--	-	-	60	26	○	61	9	△		
実施例6	--	-	-	59	25	○	58	10	△		
実施例7	--	-	-	59	27	○	60	10	△		
実施例8	--	-	-	61	27	○	60	16	○		
実施例9	--	-	-	61	26	○	59	18	○		
実施例10	--	-	-	60	27	○	57	19	○		
実施例11	--	-	-	59	27	○	60	24	○		
実施例12	--	-	-	59	25	○	60	23	○		
実施例13	--	-	-	61	26	○	58	24	○		

注) 4) 100°C, 12時間の浸漬試験

5) ○: 変色無し ×: 僅かに変色有り

△: 変色有り

【0066】

* * 【表4】

第2表(続き)

	(F) 銅害防止剤		(G) GF 充填量 重量部 重量%	成形後		吸水 ^{a)} 後の 変色 ^{b)}	耐熱老化性				
	種類	量		引張 強さ MPa	引張 伸び mm		引張 強さ MPa	引張 伸び mm	変色 ^{b)}		
実施例14	6)	0.3	-	59	26	○	61	22	○		
実施例15	7)	0.3	-	60	26	○	61	12	○		
実施例16	8)	0.3	-	59	25	○	60	12	○		
実施例17	6)	0.3	-	59	25	○	60	24	○		
比較例1	--	-	-	61	27	○	26	1.1	×		
比較例2	--	-	-	58	27	×	40	1.7	×		
比較例3	--	-	-	61	26	×	48	3.8	×		
実施例18	--	-	30	175	3.0	○	159	2.6	△		
実施例19	--	-	30	173	3.1	○	167	2.8	○		
実施例20	--	-	30	176	3.0	○	172	2.9	○		
比較例4	--	-	30	175	3.0	○	114	1.7	×		
比較例5	--	-	30	174	3.0	×	140	1.9	×		

注) 4) 100°C, 12時間の浸漬試験

5) ○: 変色無し ×: 僅かに変色有り

△: 変色有り

6) IRGANOX MD-1024

7) ADEKASTAB CDA-6

8) NAUGARD XL-1

【0067】

【発明の効果】本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、高温下に長時間晒されても、物性、色調変化等が少なく耐熱老化性に優れ、さらに韌性、剛性、耐熱性及び耐水

性等にも優れ、例えば電気・電子材料、産業構造材、自動車部品、家電品、各種機械部品などの産業用資材の素材として好適に用いられる。